

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 757 532

(21) N° d'enregistrement national : 96 15929

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 10 G 49/02, C 10 L 1/08

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.12.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

(72) Inventeur(s) : MOREL FREDERIC, DELHOMME  
HENRI et GEORGE MARCHAL NATHALIE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) PROCÉDE DE TRANSFORMATION D'UNE COUPE GAZOLE POUR PRODUIRE UN CARBURANT A HAUTE  
INDICE DE CETANE, DESAROMATISE ET DESULFURE.

(57) Procédé de transformation d'une coupe gazole en un  
carburant à haut indice de cétane, désaromatisé qui com-  
prend au moins une première étape dite de désulfuration et  
de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite  
coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur compre-  
nant un support minéral, au moins un métal ou composé de  
métal du groupe VIB, au moins un métal ou composé de  
métal du groupe VIII et du phosphore ou au moins un com-  
posé de phosphore et au moins une deuxième étape sub-  
séquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait  
passer le produit désulfuré et déazoté issu de la première  
étape et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un  
support minéral, et au moins un métal noble ou composé  
de métal noble du groupe VIII.

FR 2 757 532 - A1



La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression. Dans ce domaine, l'invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un  
5 carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré.

Actuellement les coupes gazole qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues du procédé de craquage catalytique contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, de  
10 composé azotés et de composés soufrés. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés le carburant utilisable dans les moteurs doit contenir une quantité de soufre inférieure à environ 500 partie par million en poids (ppm). Dans certains pays, il n'y a pas pour l'instant de normes imposant une teneur maximale en aromatiques et en azote. On constate cependant que  
15 plusieurs pays ou états, à l'instar de la Suède et de la Californie, envisagent de limiter la teneur en aromatiques à une valeur inférieure à 20 % en volume, voire même inférieure à 10 % en volume et certains experts pensent même que cette teneur pourrait être limité à 5 % en volume. En Suède en particulier, certaines classes de carburant diesel doivent déjà répondre à des spécifications très  
20 sévères. C'est ainsi que dans ce pays le carburant diesel de classe II ne doit pas contenir plus de 50 ppm de soufre et plus de 10 % en volume de composés aromatiques et celui de classe I plus de 10 ppm de soufre et de 5 % en volume de composés aromatiques. Actuellement en Suède le carburant diesel de classe III doit contenir moins de 500 ppm de soufre et moins de 25 % en volume de  
25 composés aromatiques. Des limites similaires sont également à respecter pour la vente de ce type de carburant en Californie.

Pendant ce temps, les motoristes de plusieurs pays font pression pour que les législations obligent les pétroliers à produire et à vendre un carburant dont  
30 l'indice de cétane a une valeur minimum. Actuellement, la législation française exige un indice de cétane minimum de 49, mais il est prévisible que dans un futur proche cet indice minimum soit d'au moins 50 (comme cela est déjà le cas pour le carburant de classe I en Suède) et même vraisemblablement d'au moins 55 et plus vraisemblablement compris entre 55 et 70.

De nombreux spécialistes envisagent sérieusement la possibilité d'avoir dans le futur une norme imposant une teneur en azote inférieure par exemple à environ 200 ppm et même certainement inférieure à 100 ppm. En effet une faible teneur en azote permet d'obtenir une meilleure stabilité des produits et sera  
5 généralement recherchée aussi bien par le vendeur du produit que par le fabriquant.

Il est donc nécessaire de mettre au point un procédé fiable et efficace permettant d'obtenir à partir de coupes gazole classiques de distillation directe ou provenant  
10 du craquage catalytique (coupe LCO) ou d'un autre procédé de conversion (coking, viscoréduction (visbreaking), hydroconversion de résidu etc.) un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane que les teneurs en aromatiques, en soufre et en azote. Il est particulièrement important, et c'est là l'un des avantages du procédé de la  
15 présente invention, de produire le minimum de composés hydrocarbonés gazeux et de pouvoir avoir un effluent directement et intégralement valorisable en tant que coupe carburant de très haute qualité. Par ailleurs, le procédé de la présente invention permet une production sur une durée de temps importante sans qu'il y ait nécessité de régénérer les catalyseurs employés, qui ont l'avantage d'être très  
20 stables dans le temps.

Dans sa formulation la plus large, la présente invention concerne donc un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré en au moins deux étapes  
25 successives. Elle concerne aussi le carburant obtenu par ledit procédé.

De façon plus précise, la présente invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré comprenant les étapes suivantes :

- 30
- a) au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité  
35 exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite

classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et

5

- b) au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer au moins une partie, et de préférence la totalité, du produit qui est issu de la première étape, au moins en partie, et de préférence en totalité désulfuré et déazoté et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant, sur un
- 10 support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%, et de préférence au moins un halogène.

- Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les conditions opératoires
- 15 des étapes a) et b) sont choisies en fonctions des caractéristiques de la charge qui peut être une coupe gazole de distillation directe, une coupe gazole provenant du craquage catalytique ou une coupe gazole provenant du coking ou de la viscoréduction (visbreaking) de résidus ou un mélange de deux ou plus de ces coupes de manière à obtenir un produit contenant moins de 100 ppm de
- 20 soufre et moins de 200 ppm, ou mieux de 50 ppm d'azote et les conditions de l'étape b) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques. Ces conditions pourront être sévériées de manière à obtenir après la deuxième étape un carburant contenant moins de 5 %
- 25 de soufre, moins de 20 ppm, voire moins de 10 ppm d'azote et ayant un indice de cétane d'au moins 50 et même d'au moins 55 et le plus souvent compris entre 55 et 60.

- Pour obtenir de tels résultats les conditions de l'étape a) comprennent une
- 30 température d'environ 300 °C à environ 450 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,1 à environ 10 et de préférence 0,1 à 4 et celle de l'étape b) une température d'environ 200 °C à environ 400 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide
- 35 d'environ 0,5 à environ 10.

Lorsque l'on souhaite rester dans une gamme de pression relativement basse tout en souhaitant obtenir d'excellents résultats il est possible d'effectuer une première étape a1) dans des conditions permettant de réduire la teneur en soufre du produit à une valeur d'environ 500 à 800 ppm puis d'envoyer ce produit dans une  
5 étape a2) subséquente dans laquelle les conditions seront choisies pour ramener la teneur en soufre à une valeur inférieure à environ 100 ppm, de préférence inférieure à environ 50 ppm et le produit issu de cette étape a2) est alors envoyé à l'étape b). Dans cette forme de réalisation les conditions de l'étape a2) sont identiques voire de préférence plus douces que lorsque, pour une charge donnée  
10 on opère en une seule étape a), puisque le produit envoyé dans cette étape a2) a déjà une teneur fortement réduite en soufre. Dans cette forme de réalisation le catalyseur de l'étape a1) peut être un catalyseur classique de l'art antérieur tel que par exemple celui décrit dans le texte des demandes de brevet au nom de la demanderesse FR-A-2197966 et FR-A-2538813 et celui de l'étape a2) est celui  
15 décrit ci-devant pour l'étape a). On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans les étapes a1) et a2) le même catalyseur.

Dans ces étapes a), a1), a2) le support du catalyseur peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde  
20 de titane, la magnésie, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. On utilise très couramment de l'alumine.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra, déposés sur le support, au moins un métal ou  
25 un composé de métal, avantageusement choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal avantageusement choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer. Le plus souvent ce catalyseur comprend du molybdène ou un composé de molybdène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le  
30 groupe formé par le nickel et le cobalt.

Dans une forme particulière et préférée de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra du bore ou au moins un composé de bore de préférence en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport  
35 au poids du support inférieure ou égale à 10 %, et de préférence déposé sur le support.

La quantité de métal ou du composé de métal du groupe VIB (Mo préféré) exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini sera de préférence d'environ 2 à 30% et le plus souvent d'environ 5 à 25 % et celle du métal ou du composé de métal du groupe VIII (Ni ou Co préférés) sera de préférence d'environ 0,5 à 15% et le plus souvent d'environ 1 à 10 %.

On utilise de préférence un catalyseur contenant Ni, Mo, P, les proportions de ces éléments ayant été précédemment décrites, ou mieux Ni, Mo, P, B.

- 10 Un catalyseur particulièrement avantageux est celui décrit dans le brevet EP-279.949 dont l'enseignement est inclus dans cette description.

Ce catalyseur comprend : a) un support comprenant une matrice minérale poreuse, du bore ou un composé de bore et du phosphore ou un composé de phosphore, et b) au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification, dans lequel la somme des quantités de bore et du phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore ( $B_2O_3$ ) et de pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) par rapport au poids du support est d'environ 5 à 15 %, de préférence environ 6 à 12 % et avantageusement d'environ 8 à 11,5 %, le rapport atomique bore sur phosphore (B/P) est d'environ 1,05:1, à 2:1 et de préférence d'environ 1,1:1 à 1,8:1. Avantageusement au moins 40 % et de préférence au moins 50 % du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres.

Le catalyseur a préférentiellement un volume poreux total compris entre 0,38 et 0,51  $cm^3 \times g^{-1}$ .

- 30 La quantité de métal ou métaux de groupe VIB contenue dans le catalyseur est habituellement telle que le rapport atomique phosphore sur métal ou métaux du groupe VIB (P/VIB) soit d'environ 0,5:1 à 1,5:1 et de préférence environ 0,7:1 à 0,9:1.

- 35 Les quantités respectives de métal ou métaux du groupe VIB et de métal ou métaux du groupe VIII contenues dans le catalyseur sont habituellement telles

que le rapport atomique métal ou métaux du groupe VIII sur métal ou métaux du groupe VIB (VIII/VIB) soit d'environ 0,3:1 à 0,7:1 et de préférence d'environ 0,3:1 à environ 0,45:1.

- 5 La quantité pondérale des métaux contenus dans le catalyseur fini exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini est habituellement, pour le métal ou les métaux du groupe VIB d'environ 2 à 30 % et de préférence d'environ 5 à 25 %, et pour le métal ou métaux du groupe VIII d'environ 0,1 à 15 % et plus particulièrement d'environ 0,1 à 5 % et de préférence d'environ
- 10 0,15 à 3 % dans le cas des métaux nobles du groupe VIII (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir) et d'environ 0,5 à 15 % et de préférence d'environ 1 à 10 % dans le cas des métaux non nobles du groupe VIII (Fe, Co, Ni).

- Dans l'étape b) le support minéral peut être choisi dans le groupe formé par
- 15 l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie, l'oxyde de bore, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. Ce support comprendra de préférence au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, l'iode et le brome et de préférence le chlore et le fluor. Dans une forme avantageuse de
- 20 réalisation, ce support comprendra du chlore et du fluor. La quantité d'halogène sera le plus souvent d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support. Le support le plus souvent utilisé est l'alumine. L'halogène est habituellement introduit sur le support à partir des halogénures d'acide correspondant et le métal noble, de préférence, le platine ou le
- 25 palladium, à partir par exemple de solutions aqueuses de leur sels ou composés tel que par exemple l'acide hexachloroplatinique dans le cas du platine.

- La quantité de métal noble (Pt ou Pd préférés) de ce catalyseur de l'étape b)
- 30 sera de préférence d'environ 0,01 à 10 %, souvent d'environ 0,01 à 5 % et le plus souvent d'environ 0,03 à 3 % exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini.

- Un catalyseur particulièrement avantageux est décrit dans le brevet
- 35 FR-2.240.905 dont l'enseignement est inclus. Il comprend un métal noble, de l'alumine, un halogène, et il a été préparé par mélange du support alumineux

avec un composé du métal noble et un réducteur de formule  $AlX_yR_{3-y}$  où  $y$  est égal à  $1,3/2$  ou  $2$ ,  $X$  est un halogène et  $R$  un radical monovalent d'hydrocarbure.

- 5 Un autre catalyseur qui convient bien est celui décrit dans le brevet US-4,225,461. Il comprend un métal noble et un halogène et a été préparé de façon particulière.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

10

#### Exemple 1

On dispose d'une coupe gazole de distillation directe. Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 1. Sa teneur en soufre est de 1,44 %.

- 15 On traite cette coupe gazole selon un schéma en 2 étapes :

- une première étape sur un catalyseur contenant sous forme d'oxyde environ 3 % de nickel, 16,5 % de molybdène et 6 % de  $P_2O_5$  sur alumine. Cette première étape vise à la désulfuration et à la déazotation profonde de la coupe gazole

20

- une deuxième étape sur un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine sur alumine. Cette deuxième étape vise essentiellement à la désaromatisation profonde de l'effluent de la première étape, mais permet également de diminuer encore la teneur en soufre.

25

On effectue la première étape dans une unité pilote d'hydrotraitement. Celle-ci comporte deux réacteurs en série pouvant contenir jusqu'à 20 l. de catalyseur en lit fixe. L'unité comporte un compresseur de recyclage de l'hydrogène. L'écoulement des fluides est descendant dans chacun des réacteurs. L'unité dispose d'une colonne en ligne de strippage à la vapeur qui permet de stripper l'effluent de la réaction qui se trouve ainsi complètement débarrassé de l' $H_2S$  et du  $NH_3$  formé au cours de la réaction.

30

- On charge dans cette unité pilote 5 l. du même catalyseur dans chacun des  
35 réacteurs.



On effectue dans cette unité une désulfuration et une déazotation profonde de la dite coupe gazeuse en lui appliquant les conditions opératoires suivantes :

- $VVH=1,5\text{ h}^{-1}$
- 5 - pression totale=50 bar (10 bar = 1 MPa)
- Recyclage  $H_2$  = 400 Normaux litre  $H_2$ /litre de charge (NI/l)
- Température=340 °C

On obtient ainsi un produit profondément désulfuré (teneur en soufre inférieure à 50 ppm) et très profondément déazoté (teneur en azote inférieure à 6 ppm).

Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 1. Le bilan matière est reporté dans le tableau 2.

On conserve l'effluent pour des essais pilote de seconde étape.

15

On effectue la deuxième étape dans une unité pilote de plus petite taille comportant un réacteur de 1 l. avec écoulement ascendant des fluides. L'unité ne comporte pas de compresseur de recyclage.

20 On charge dans cette unité 1 l. du catalyseur en lit fixe.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- $VVH=6\text{ h}^{-1}$
- 25 - Pression totale=50 bar
- Débit  $H_2$  = 400 NI.  $H_2$  / l. de charge
- Température =300 °C

30 On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en aromatiques inférieure à 5 %) et ayant un indice de cétane moteur très fort (65).

Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau N° 1.

Le bilan matière est reporté dans le tableau 2. On ne détecte pas de formation de gaz au cours de l'opération. L'intégralité de l'effluent peut donc être valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Tableau N° 1  
Analyse charge et effluent 1ère et 2ème étape

propriétés	Charge Gazole SR	1ère étape	2ème étape
Densité 15/4	0,852	0,830	0,824
Indice Refr.	1,4748	1,4600	1,454
Pt.Ecoulement oC	-3	-3	-6
Pt. Aniline oC	71,7	79,1	86,7
Soufre ppm	14400	30	4
Azote ppm	110	6	6
Aromatiques %p	30	22	2
Indice Cétane moteur	56	61	65
D86 : PI oC	223	205	205
D86 : 95%v oC	375	365	359

5

Tableau N° 2 : Bilan matière  
1ère et 2ème étape

% pds/charge	1ère étape	2ème étape
H2S	1,53	0,01
NH3	0,01	0,00
C1	0,01	0,00
C2	0,01	0,00
C3	0,02	0,00
C4	0,02	0,00
C5+	99,14	100,49
Total	100,74	100,50

### Exemple 2

10

On dispose d'une coupe gazole de craquage catalytique (LCO). Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 3. Sa teneur en soufre est de 1,56 %.

On traite cette coupe gazole selon un schéma en 2 étapes :

- une première étape sur un catalyseur contenant sous forme d'oxyde environ 3 % de nickel, 16,5 % de molybdène et 6 % de  $P_2O_5$  sur alumine . Cette première étape vis à la désulfuration et à la déazotation profonde de la coupe gazole

5

- une deuxième étape sur un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine sur alumine. Cette deuxième étape vise essentiellement à la désaromatisation profonde de l'effluent de la première étape, mais permet également de diminuer encore la teneur en soufre et en azote.

10

On effectue la première étape dans une unité pilote d'hydrotraitement. Celle-ci comporte deux réacteurs en série pouvant contenir jusqu'à 20 l. de catalyseur. L'unité comporte un compresseur de recyclage de l'hydrogène. L'écoulement des fluides est descendant dans chacun des réacteurs. L'unité dispose d'une colonne en ligne de stripping à la vapeur qui permet de stripper l'effluent de la réaction qui se trouve ainsi complètement débarrassé de l' $H_2S$  et du  $NH_3$  formé au cours de la réaction.

15

On charge dans cette unité pilote 5 l. du même catalyseur dans chacun des réacteurs.

20

On effectue dans cette unité une désulfuration et une déazotation profonde de la dite coupe gazole en lui appliquant les conditions opératoires suivantes :

25

- $VVH=1\text{ h}^{-1}$
- pression totale=80 bar (10 bar = 1 MPa)
- Recyclage  $H_2$  = 400 NI  $H_2$ /l de charge
- Température=375 °C

30

On obtient ainsi un produit profondément désulfuré (teneur en soufre inférieure à 50 ppm) et très profondément déazoté (teneur en azote inférieure à 6 ppm). Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 3. Le bilan matière est reporté dans le tableau 4.

35

On conserve l'effluent pour des essais pilote de seconde étape.

On effectue la deuxième étape dans une unité pilote de plus petite taille comportant un réacteur de 1 l. avec écoulement ascendant des fluides. L'unité ne comporte pas de compresseur de recyclage.

- 5 On charge dans cette unité 1 l. du catalyseur.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- $VVH=4 \text{ h}^{-1}$
- 10 - Pression totale=50 bar
- Débit  $H_2 = 400 \text{ l. } H_2 / \text{l. de charge}$
- Température =300 °C
- 15 On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en aromatiques inférieure à 5 %) et ayant un indice de cétane moteur de 54.

Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau N° 3.

- 20 Le bilan matière est reporté dans le tableau 4. On ne détecte pas de formation de gaz au cours de l'opération. L'intégralité de l'effluent peut donc être valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Tableau N° 3  
Analyse charge et effluent 1ère et 2ème étape

propriétés	Charge LCO	1ère étape	2ème étape
Densité 15/4	0,942	0,873	0,857
Indice Refr.	1.5417	1.4818	1,4676
Pt.EcoulementoC	3	3	3
Pt. Aniline oC	37	62	76
Soufre ppm	15600	30	5
Azote ppm	1089	16	8
Aromatiques %p	72	32	4
Indice Cétane moteur	27	45	54
D86 :PI oC	184	147	174
D86 :95%v oC	394	382	380

Tableau N° 4  
Bilan matière 1ère et 2ème étape

%pds/charge	1ère étape	2ème étape
H2S	1,66	0,00
NH3	0,13	0,00
C1	0,08	0,00
C2	0,08	0,00
C3	0,06	0,00
C4	0,05	0,00
C5+	100,36	100,92
Total	102,42	100,93

## REVENDEICATIONS

- 5 1- Procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 10 a) au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII
- 15 de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et
- 20 b) au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer au moins une partie du produit issu de la première étape au moins en partie désulfuré et déazoté et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant, sur un support minéral au moins un métal noble ou
- 25 composé de métal noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%
- 2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de
- 30 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm d'azote et les conditions de l'étape b) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques.
- 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel les conditions opératoires
- 35 de l'étape a) comprennent une température de 300 °C à 450 °C, une pression totale de 2 MPa à 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge

liquide de  $0,1$  à  $10 \text{ h}^{-1}$  et celle de l'étape b) une température de  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , une pression totale de  $2 \text{ MPa}$  à  $20 \text{ MPa}$  et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide de  $0,5$  à  $10 \text{ h}^{-1}$ .

- 5 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.
- 10 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du molybdène ou un composé de molybdène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ  $2$  à  $30\%$  et un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt en une quantité exprimée en poids de métal par  
15 rapport au poids du catalyseur fini d'environ  $0,5$  à  $15\%$ .
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le métal du GVIII est le nickel et le métal du GVII le molybdène.
- 20 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend en outre du bore ou au moins un composé de bore en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support inférieure ou égale à  $10 \%$ .
- 25 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le support des catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape b) sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie l'oxyde de bore, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés  
30 minéraux.
- 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend au moins un halogène.

- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend une quantité d'halogène d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support.
- 5 11 - Procédé selon la revendication 9 ou 10 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.
- 10 12 - Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend du chlore et du fluor.
- 15 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 10%.
- 14 - Carburant obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

**INSTITUT NATIONAL**  
**de la**  
**PROPRIETE INDUSTRIELLE**

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 536986 .  
FR 9615929

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 5 110 444 A (UOP) * colonne 12, ligne 50 - ligne 54; revendications 1-17 *	1-8,13, 14
Y	---	10-12
Y	US 4 875 992 A (EXXON) * revendications 1-16 *	10-12
D,A	US 4 225 461 A (IFP) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 Septembre 1997		Michiels, P
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**